

169. M. Weger und K. Döring: Ueber die Einwirkung des schmelzenden Kalis auf Fluoren. (Synthese der *o*-Phenylbenzoësäure.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Weger.)

Seitdem die Auffindung des Biphenylenoxydes im Steinkohlentheer durch Kraemer und Weissgerber¹⁾, sowie die Darstellung des Fluorenkaliums durch Weissgerber²⁾ etwas mehr Licht über die Natur der zwischen 270° und 300° siedenden festen Theerbestandtheile gebracht hatten, und hierdurch der Weg gezeigt war, besonders das letztere Präparat in reinerer Form als bisher der Industrie zugänglich zu machen, bedienten wir uns in der That bei der Darstellung von Reinfluoren mit gutem Erfolge des Weges der Kalischmelze³⁾. Wir erhielten mit Leichtigkeit einen Kohlenwasserstoff, der frei von Biphenylenoxyd resp. Biphenol und überhaupt frei von Sauerstoff war.

Im weiteren Verfolg dieser Darstellungen zeigten sich jedoch zwei kleine Uebelstände, deren Aufklärung wir auf Anregung des Hrn. Prof. Kraemer eine etwas eingehendere Untersuchung widmeten. Dieselben bestanden in Folgendem. Einmal enthielt das über die Kaliumverbindung geführte Fluoren zuweilen noch geringe Mengen Phenanthren. Zweitens bekommt man wohl den Kohlenwasserstoff, nicht aber dessen Kaliumverbindung frei von Sauerstoff. Das aus Reinfluoren dargestellte Fluorenkalium giebt bei der Zersetzung mit Wasser resp. beim Ansäuern immer wieder saure Producte. Es muss also das Kali z. Th. tiefer auf Fluoren einwirken, womit eine Verriegerung der Ausbeuten naturgemäss Hand in Hand geht.

Ein Beispiel wird am besten diese Befunde klarlegen.

Das als Ausgangsmaterial dienende Fluoren war ein den laufenden Darstellungen entnommenes, durch die Kalischmelze gereinigtes Präparat vom Schmp. 113.5—114.5° (corr.) mit folgendem Siedepunkt:

287—290° = 19.5 pCt.	—294° = 79.1 pCt.
—292° = 60.6 »	—298° = 90 •

Die Elementaranalyse ergab:

C ₁₃ H ₁₀ .	Ber. C 93.93,	H 6.02.
	Gef. » 93.99, 93.71, •	6.00, 5.95.

Das Product war also frei von Sauerstoffverbindungen.

¹⁾ G. Kraemer und R. Weissgerber, diese Berichte **34**, 1662 [1901].

²⁾ R. Weissgerber, diese Berichte **34**, 1659 [1901].

³⁾ Vergl. die D. R.-P. der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie No. 124150 und No. 130679.

500 g dieses Fluorens (A) wurden mit 250 g festem Aetzkali (berechnet für die Bildung von Fluorenkaliun sind 169 g Kalihydrat) während 6 Stdn. in einer mit Rührwerk versehenen Blase bei 295—300° verschmolzen. Hierbei blieben 143 g des Kohlenwasserstoffes unangegriffen; ein Destillat, wie dies bei den Rohschmelzen in Gestalt von Acenaphten auftritt, wurde nicht erhalten. Der unangegriffene Kohlenwasserstoff zeigte einen längeren und höheren Siedepunkt als das Ausgangsmaterial, nämlich:

288—290° = 4.4 pCt.	— 300° = 75.8 pCt.
—292° = 19.9 »	—302° = 80.9 »
—295° = 51.9 »	—305° = 86.4 »
—298° = 68.8 »	

und schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 113—113.5° (corr.).

Aus dem an das Kali gegangenen Hauptantheil wurden beim Zersetzen mit Wasser gewonnen:

270 g Fluoren (B) (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren 115—115.5° corr.),

23 g Verbindungen von saurem Charakter.

Es wurden nun zunächst 117 g des oben unangegriffen gebliebenen Antheiles nochmals 3 Stdn. mit Kali verschmolzen. Dabei wurden erhalten:

16 g unangegriffener Kohlenwasserstoff,

72 g Fluoren (C) (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren 115—115.5° corr.),

6 g Verbindungen von saurem Charakter.

Der unangegriffene Kohlenwasserstoff siedete, soweit sich dies bei der geringen Menge feststellen liess, folgendermaassen:

302—310° = 30 pCt.
—315° = 55 »
—319° = 85 »

In ihm musste sich Phenanthren angereichert haben, und wir konnten dasselbe in der That leicht nachweisen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte das Präparat einen Schmelzpunkt von 97—97.5°, sein Pikrat einen solchen von 142—145°, welche Daten mit den für Phenanthren gefundenen übereinstimmen.

Wir versuchten nun den zwar geringen, etwa auf 2 pCt. zu schätzenden, aber den Anforderungen der »chemischen« Reinheit doch nicht ganz entsprechenden Phenanthrenegehalt des Ausgangsmaterials dadurch zu beseitigen, dass wir das Fluorenkaliun im Schmelzflusse mit trockenem Wasserdampf ausbliesen, eine Operation, die bei der analogen Carbazol-Kalischmelze mit Vortheil zur Reinigung angewandt wird. Denn unzweifelhaft rührt der Phenanthrenegehalt nicht etwa von mangelhafter mechanischer Trennung der unangegriffenen Kohlen-

wasserstoffe und des Fluorenkaliums bei der Darstellung her, sondern daher, dass das Fluorenkalium geringe Mengen Phenanthren aufzulösen vermag. Das Verfahren versagte jedoch beim Fluoren, denn auch bei Zusatz von überschüssigem Kali und bei Variationen in der Temperatur wurde ausserordentlich viel Fluoren abgespalten und der Blasenrückstand war obendrein sehr stark zersetzt.

Als einziger Weg, den Phenanthrengelalt zu umgehen, bleibt daher eine sehr sorgfältige Fractionirung des Rohmaterials übrig, oder man wird, da dies bei den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen eine ziemlich schwierige Aufgabe ist, gut thun, die Rohfraction des Ausgangsmaterials etwas niedriger zu wählen. Ein eventuell etwas höherer Acenaphtengehalt desselben ist nicht schädlich und eine Lösung desselben im Fluorenkalium nicht zu befürchten, da der Siedepunkt des Acenaphtens unterhalb der üblichen Schmelztemperatur liegt.

Wir vereinigten nunmehr, um die Einwirkung des Kalis weiter zu studiren, das bereits zweimal über Kali genommene Fluoren B und C (vom Schmp. 115—115.5° und einem der Theorie genau entsprechenden Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt) und verschmolzen 277 g desselben nochmals während 2 Stdn. mit Kali. Es wurde jetzt kein unangegriffener Kohlenwasserstoff mehr erhalten, sondern nur 260 g Fluoren (D) und 8.7 g Verbindungen von saurem Charakter.

Das Fluoren D dürfte als chemisch rein anzusprechen sein; es siedete ziemlich geschlossen folgendermaassen:

$$\begin{array}{ll} 288.5 - 290^{\circ} = 1.9 \text{ pCt.} & -298^{\circ} = 42.6 \text{ pCt.} \\ -292^{\circ} = 15.0 \text{ »} & -294^{\circ} = 90 \text{ »} \end{array}$$

gab einen Schmelzpunkt von 116° (corr.) und bei der Analyse:

$$\begin{array}{l} \text{C}_{13}\text{H}_{10}. \text{ Ber. C } 93.98, \text{ H } 6.02. \\ \text{Gef. » } 94.01, \text{ » } 6.00. \end{array}$$

Unser Hauptinteresse wandte sich nun den sauren Verbindungen zu. Bei jeder Schmelze, der jedes Mal ein sauerstoffreies Präparat zu Grunde lag, waren dieselben entstanden, und zwar in einer der Zeitdauer der Schmelze ungefähr entsprechenden Menge:

1. Schmelzdauer 6 Stdn. auf 270 g an Kali gegangenes Fluoren:
23 g saure Verb. = 9 pCt.
2. » 3 » » 72 » » » gegangenes Fluoren:
6 g saure Verb. = 8 »
3. » 2 » » 260 » » » gegangenes Fluoren:
8.7 g saure Verb. = 3.5 »

Wir vermutheten zunächst die Bildung von Dioxydiphenyl oder Dioxydiphenylmethan, überzeugten uns jedoch bald, dass *o*-Phenylbenzoëssäure vorlag.

Zur Reinigung der rohen, aus der alkalischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure ausgefällten Verbindung wurde dieselbe wiederholt mit

Wasser ausgekocht, wobei ein braunes Harz in geringer Menge zurückblieb. Aus der wässrigen Lösung schied sich der Körper beim Erkalten in Form mikroskopischer, wenig ausgeprägter Krystalle aus, die bei 113.5—114.5⁰ (corr.) schmolzen, welcher Schmelzpunkt sich auch durch öfteres Umkrystallisiren nicht veränderte. Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol, Benzol, Xylol und Eisessig. Aus etwa 40-procentigem Alkohol lässt sie sich in Form von verästelten, dem Reif ähnlichen Krystallen erhalten. Die Elementaranalyse stimmte auf Phenylbenzoësäure.

C₁₃H₁₀O₂. Ber. C 78.79, H 5.05.

Gef. » 78.98, » 4.94.

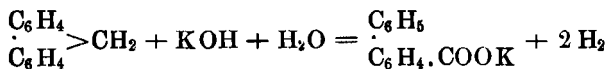
Die Molekulargewichtsbestimmung mittelst Gefrierpunktniedrigung der Eisessig-Lösung ergab 193 resp. 213, im Mittel 203. Berechnet für C₁₃H₁₀O₂: 198. Beim Neutralisiren mit Natronlauge verbrauchten 0.2 g der Säure 9.9 ccm ²/₁₀-Natronlauge (ber. 10.1 ccm).

Das Kupfersalz war krystallwasserfrei und enthielt 13.40 pCt. Kupfer (ber. für (C₁₃H₉O₂)₂Cu: 13.82 pCt. Kupfer).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure in der Kälte leicht und glatt mit weinrother Farbe auf; durch darauffolgendes Verdünnen mit Wasser wird direct gelbes Biphenylenketon (Fluorenon) ausgefällt, das durch seinen Schmp. 83—84⁰ charakterisirt wurde.

Alle diese Eigenschaften stimmen mit früher gemachten Angaben über die *o*-Phenylbenzoësäure überein. Vergl. Fittig und Ostermayer, Ann. d. Chem. 166, 374, Schmitz, Ann. d. Chem. 193, 120; Graebe und Aubin, diese Berichte 20, 847 [1887]; Städel, diese Berichte 28, 113 [1895].

Der Verlauf dieser secundären Reaction bei der Kalischmelze des Fluorens lässt sich durch die Gleichung



ausdrücken. Es muss also eine Abspaltung von Wasserstoff stattfinden, und in der That konnte dieser auch reichlich nachgewiesen werden. Das Aetzkali wirkt direct oxydirend, ganz analog z. B. der Alizarinschmelze, bei der ja auch Wasserstoff entwickelt wird, wenn man denselben nicht durch Chlorat oder dergl. im Status nascendi verbrennt.

Aus diesen Thatfachen ist ersichtlich, dass sich wohl reines Fluoren, nicht aber absolut reines Fluorenkaliun darstellen lässt.

Erkner, Laboratorium der Theerproductenfabrik. März 1903.